

Translation of Exhibit A, No. 4

Patent Kokai (Laid-Open) No. 55-142757

Laid-Open Date: November 7, 1980

Patent Application No. 54-46037

Application Date: April 17, 1979

Inventors: M. Ikeda et al.

Applicant: Asahi Kasei Kogyo K.K.

1. Title of the Invention

Method for producing polyester superfine fiber web

2. Claims

1. A method for producing a polyester superfine fiber web, characterized by heating and melting a polyester polymer having an intrinsic viscosity of 0.30-0.90, discharging the molten polymer from a spinning orifice in a discharging amount of 0.05-0.50 g/min/orifice, jetting a gas heated to 290-355°C from a position in the vicinity of the opening end of the orifice at a high pressure of higher than 1.5 kg/cm² thereby to draw the discharged polyester polymer to form superfine fiber group having an intrinsic viscosity of 0.45-0.80 and an average fiber diameter of 0.8-5.0 μ , and collecting the superfine fiber group on a moving collecting surface provided at a position of

Exhibit A No. 4 甲第 4 号証

② 日本国特許庁 (JP)

④ 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭55-142757

⑤ Int. Cl.¹
D 04 H 3/03
3/00

識別記号

庁内整理番号
7199-4L
7199-4L

⑥ 公開 昭和55年(1980)11月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑧ ポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

⑨ 特 願 昭54-46037

⑩ 発 明 者 島 司

⑪ 出 願 昭54(1979)4月17日

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

⑫ 発 明 者 池田昌孝

⑬ 出 願 人 旭化成工業株式会社

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6
号

⑭ 発 明 者 石川建夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 固有粘度が 0.30~0.90 のポリエステル重合体を加熱溶解後、紡糸オリフィスから 0.03~0.30 g/分/オリフィスの吐出量で吐出させ、このオリフィスの出口付近から、290~333℃に加熱されたガスを 1.50/分²以上の吐出速度で噴射せしめることにより前記吐出ポリエステル重合体を牽引細化して、固有粘度が 0.45~0.80 かつ平均線速度が 0.8~3.0 m の極細繊維部を形成し、前記オリフィスからの距離が 20~30 cm の位置に設けられた紡糸ノズルと前記極細繊維部を接触してウェブを形成することを特徴とするポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

3. 発明の背景

ウェブの製造方法として、固有粘度が 0.30~0.90 のポリエステル重合体を加熱溶解後、紡糸オリフィスから 0.03~0.30 g/分/オリフィスの吐出量で吐出させ、このオリフィスの出口付近から、290~333℃に加熱されたガスを 1.50/分²以上の吐出速度で噴射せしめることにより前記吐出ポリエステル重合体を牽引細化して、固有粘度が 0.45~0.80 かつ平均線速度が 0.8~3.0 m の極細繊維部を形成し、前記オリフィスからの距離が 20~30 cm の位置に設けられた紡糸ノズルと前記極細繊維部を接触してウェブを形成することを特徴とするポリエステル極細繊維ウェブの製造方法

4. 発明の概要

本発明はポリエステル極細繊維ウェブ、特に超毛人工皮革用基布として有用なウェブの製造方法に関する。更に詳しくは、強力と柔軟性を兼ね、ポリマー成分の増量が少なく、しかも四方均一に伸びるウェブを形成するためのポリエステル極細繊維ウェブの製造方法に関する。

本発明者は、先に特許第 33-63471 号公報、同 33-11866 号公報及び同 33-61766 号公報において、ウェブを形成するための紡糸ノズルと、0.1~3.0 m の平均線速度で吐出された極細繊維部を接触してウェブを形成することを特徴とするポリエステル極細繊維ウェブの製造方法を開発した。

1956年に基本的な装置及び方法が開示されてより、この開示によれば、ポリニステルは温度が398℃という高温でブローイングして0.5mmの膜厚のウェブが得られることが示されている。しかしながら、この様な高温を用いるとポリニステルは劣化が起り、得られる膜厚の固有粘度は0.45以下という著しく低いものとなり、膜厚の低いウェブしか得られない。また、このウェブから得た超絶人工皮革は膜厚が低いため実用性が劣り、特に耐摩耗性や染色堅牢度が極めて低いものとなる。更に、高温を用いて劣化させると、広巾のウェブを得ようとした場合巾方向での目付減が大きめという問題を生じる。広巾ウェブを得る場合はダイ中で溶解ポリマーを巾方向に広げる必要があり、ダイ即中央を流れる溶解ポリマーと端部を流れる溶解ポリマーとの間にダイ滞留時間に差が生じる。ダイ中で劣化を生じさせる場合、この滞留時間差に基いて分解の程度が異なり、これがポリマーの溶解粘度となる。したがって、一般に滞留

- 3 -

時間の長い部分は、より溶解粘度が低下してしまい、ポリマー吐出量が多くなり、逆に、滞留時間の短い部分は溶解粘度が比較的高くポリマー吐出量が小さくなり、結果巾方向でのウェブの目付量分布が不均一となる。そして、ウェブは染色を染色すると染色差ともなる。また、劣化によりポリマー分解物が生じるとこれがゲル化して溶解ポリマーの流れを部分的にふさいでしまい、これによっても目付量が増える。この問題があると用途が著しく限定され、特に人工皮革用面布として用いることができなかった。

本発明等は、上記した問題を解決すべき鋭意研究した結果本発明を完成した。

本発明の目的は、巾方向に於ける目付量分布の均一な超絶膜ウェブの製造方法を提供することにある。

本発明の別な目的は、ポリマー中の発色が少ない上にウェブ強度の大きくしかも柔軟な超絶膜ウェブの製造方法を提供することにある。

本発明の更に別な目的は、黄色に染色すること

- 4 -

ができ、染色堅牢度に優れた超絶膜ウェブの製造方法を提供することにある。

本発明は、固有粘度が0.50~0.90のポリニステル重合体を加熱溶解後、静置オリフィスから0.05~0.50g/分/オリフィスの吐出量で吐出させ、このオリフィスの開口部近傍から、290~353℃に加熱されたガスを1.54/cm²以上の高圧で噴射せしめることにより前記吐出ポリニステル重合体を急引伸化して、固有粘度が0.45~0.80でかつ平均膜厚が0.8~5.0mmの超絶膜部を形成し、前記オリフィスからの距離が20~30cmの位置に設けた移動する加熱面上に前記超絶膜部を接触してランダムウェブを形成することを特徴とするポリニステル超絶膜ウェブの製造方法である。

本発明のノットブロー法の一例を図1及び図2を用いて説明する。ポリニステル重合体を

加熱された高圧のガスをオリフィス(12)の開口部に設けられたスリット(13)から噴射させ、吐出された溶解ポリマーの流れに吹き当て、その高速気流の作用により吐出された溶解ポリマーを超絶膜部(4)の形状に引き延ばし、固化させる。このようにして形成された超絶膜部は、気流により変形されたが、1対の回転ローラー(6)の間で通過しているスクリーン(コレクター)(7)上に捕獲されてランダムウェブ(3)を形成する。

本発明方法は、ガス温度を高く設定することによりダイ(2)中のポリマーの劣化を減少せしめ、比較的固有粘度の溶解ポリマーを、1.54/cm²以上という高圧で噴射させた高圧のガス流で急引して、平均膜厚0.8~5.0mm、固有粘度0.45~0.80のポリニステル超絶膜部を得るものである。この方法により、粘度が高く高圧であ

種の実用性に現れている。たとえば、このクニブから得た超毛人工皮革は耐摩耗性、摩滅着色堅ろう度が飛躍的に向上する。また、ポリマー三の発色が悪く少なくなるので比較的太さ(3・程度)のクニブが容易に得られる。

本発明者でいうポリマー五とは、クニブ形成段階の道徳の約10~500倍強度の強度を有する三次ポリマーまたは段階の道徳や中間部に生成したコブ状ポリマーのことである。このポリマー五は極めて小さく肉眼で見出すことができないものが多い。顕微鏡を用いて観察するか、または、クニブをそのまま、もしくはクニブをプレス、カレンダー、交絡処理その他の手段によつて段階を変えてあげたりして発色することによつて検出される。このポリマー五が多く存在すると、用途が太く割破され、特に人工皮革用高着としては用いられなくなる。

本発明方法で得られる段階道徳は、層状ポリマーの層状結度が高い状態で高圧ガスで牽引させているので、従来の方法で得られたものに比べ線

維段階道徳が向上している。クニブの排水収縮率が小さいこと、運動皮革用設計(0.50)で1次道徳化ピークが小さく(現われない場合もある)、段階ピークが多変化しブロードとなることから、この段階道徳は段間結晶化が進んでいるものと考えられる。この結果、クニブ強度が低いのみならず、種々の着色堅ろう度も与えられたものである。

更に、本発明ではガス強度を0.5以下と低く設定しポリマーの無方向化を最少限度に留めているので、所定した品布クニブに比べると目付量の発色が少ない、1mm以上の品布クニブが頻りに得ることができるといふ利点がある。

本発明で用いられるポリエスチル重合体は、固有感度が0.50~0.90の範囲内にあるものであるといふこともよく、かかるポリエスチル重合体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,3-ビス(4-カルボキシノキシ)エタン、2,6-ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸やアジピン酸、セバシン酸、シユウ酸などの脂肪族ジカルボン酸と、エチレン

- 7 -

- 8 -

グリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、2,2-ビス(4-ノールヒドロキシエトキシ)エタン)プロパン、ネオペンタグリコール、ポリエタレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのグリコールとの重合体が挙げられる。これらのジカルボン酸成分およびグリコール成分の夫々1種ずつから形成されていてもよく、いずれか一方又は双方の成分が2種以上用いられてもよい。また、つや出し剤、改色剤、顔料、帯電防止剤などが前重合体又は含有されていてもよい。ポリエスチル重合体としては、特に、ナリエタレンテレフタレートが実用特性並びに発色性が優れており人工皮革用高着として好ましい。

本発明で用いるポリエスチル重合体の初期固有粘度は0.50~0.90である。固有粘度が0.90を超えると、重合ポリマーの層状結度が弱くなり、クニブ中にポリマー五が多発する。このクニ

ブ、高固有粘度重合体を用いる従来の方法がなく、しかも、この類に最も問題となることは、ポリマーの無方向化に伴う目付量の発生し1mm巾以上の均一な品布クニブが得られないことである。

一方、初期固有粘度が0.50以下の場合は、クニブ粘度が0.45以下となりクニブ強度が低い。このクニブから得た超毛人工皮革は耐摩耗性、摩滅着色堅ろう度が劣る。したがって、初期固有粘度が0.50~0.90であることが、クニブ強度が高く、ポリマー五の発色が少なく、しかも均一な品布クニブを得る上で重要である。

このポリエスチル重合体は可塑剤の添加を必要としない。

ポリエスチル重合体のオリフィス(紡口)からの吐出量は0.05~0.50g/分、好ましくは0.10~0.35g/分である。0.05g/分以下ではポリマー五が頻りに発生する。

ブローガスとしては、スチーム、空気がポリマーの劣化が少なくコスト面からも有利である。

本発明方法ではガス条件の設定が非常に重要である。ガス温度は低い程、得られる繊維組織の結実が高くなり、クエブ強度が著しく高まる。この結果、このクエブを用いて起毛人工皮革を得た場合、耐摩耗性、摩擦染色堅牢度が高くなる。また、平均繊維径は大きくなり、クエブの収縮率が小さくなる。発泡剤添加量の分析から、結晶化が促進された構造となる。これらから、クエブの染色性が向上（染色良）し、しかも著しく染色堅牢度など種々の染色堅牢度が向上する。更に、目付の均一な広巾クエブが得られる。

しかしながら、ガス温度が290℃以下であると紡口でポリマーが付着し安定した紡糸が行えず、クエブ中に多量のポリマー玉が発生する。しかも繊維径が大きすぎるものとなる。一方、ガス温度が355℃以上では、ポリマー玉の発生はほとんどなくなるが、繊維の固有粘度が0.43以下

となりクエブ強度が低いものとなる。また、ダイ(2)口でのポリマーの劣化が大きくなり目付の大きいクエブとなり、人工皮革用としては用いられなくなる。以上より、本発明ではガス温度は290~355℃、好ましくは300~345℃である。本発明でいうガス温度は、リップガスヘッダー内部(14)での温度である。

ガス圧力は高い程、クエブ強度が高くなる。また、クエブ収縮率が小さくなり、繊維密度が高まる。更に、クエブ中の繊維径分布の巾が狭まり、適度な繊維径分布のクエブが得られる。しかも、クエブ中のポリマー玉の発生が激減する。この結果、このクエブから得た起毛人工皮革は、耐摩耗性、染色性、染色堅牢度が高くなったものとなる。また、クエブの巾方向での目付分布が均一化される。本発明では、ガス圧力はリップガスヘッダー内部(14)で、1.34/㎡以上、好ましくは1.8~6.04/㎡である。

本発明のランダムクエブは、人工皮革用途とするため、後工程の交絡処理が行えるように繊維

線が再配列のための自由度を有してしりしかも柔軟なクエブであることが大切であり、そのため繊維組織クエブの形成時に繊維相互の摩擦を防ぐ必要がある。また同時に、巾方向に均一な目付分布を有するように繊維組織群を構築する必要がある。そのため、紡糸ノリフィスと構築面との距離、即ち繊維距離は20~90cm、好ましくは30~80cmである。構築距離が20cm以下では、繊維組織相互の摩擦が起り、硬いクエブとなる。一方、構築距離が90cm以上では、繊維組織群が黒化してローブ状組織を形成したり、空気による繊維群の飛散が著しくなり、目付の大きいクエブとなる。

本発明のノルトブロー法で得られた繊維組織クエブは、平均繊維径が0.8~3.0μmの範囲にあり、適度な繊維径分布を有する繊維組織である。

起毛人工皮革が得られない。また、この繊維組織は極めて小さな繊維径を有しているため、繊維の平均径を測定することが困難であるが、30μm以上、多くの場合は100~300μm程度と測定される。

本発明のポリエステル繊維組織は、0.43~0.80の固有粘度を有する。このためクエブ強度が高い。また、このクエブから得られる起毛人工皮革は耐摩耗性及び摩擦染色堅牢度が高くなったものとなる。固有粘度が0.43以下では、クエブ強度が低く、この起毛人工皮革の耐摩耗性、摩擦染色堅牢度が低い。一方、固有粘度が0.80以上では、この起毛人工皮革の表面毛羽がもつれた感じになりビリングが発生し、天然皮革調の人工皮革とはならない。

い程度色に見える。このY値の測定方法は後記する。このY値が7.0より大きいと、ウェブは黄色にしか染まらず、しかも新たな黄色染まり度が不足となり、染色人工に基用として適しなくなる。一方、Y値が2.5より小さいとウェブは十分な黄色が得られしかも黄色染まり度も向上するが、このウェブから得た染色人工に基用はナールマーク型が劣る様になり好ましくない。ポリニステル繊維の染色性が大きいほど、また型基質型が小さいほど、Y値は小さくなる。

本特許で得られたポリニステル繊維織ウェブは、強度が高く、柔軟であり、ポリマー三の発生が少なく、均一な目付分布をもつた良質なものでありしかも黄色色に染れているので織物の用途に用いることができるが、特に、又パンク調、スクニード調の人工反革用適物として好適である。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。ただし、実施例及び比較例中に示される諸物性の測定は下記の方法により実施した。

目かけ密度 (g/m^2): $20\text{g}/\text{m}^2$ の一定密度下

-13-

で厚みを測定して計算により求めた値である。

引張り強度 (N/cm): 長さ $20\text{cm} \times$ 幅 1cm のサンプルを作り、把持長 1cm としてオートグラフにより伸長切断し、その時の最大強度を求める。

柔軟度 (cm): JIS L 1079-1966 5.17 照数式 A 法 (45° カンテラビ法) により測定を行った。数値は試料のスライド距離を示すものであり、値が小さいほど柔軟である。

繊維強度色染まり度: JIS L0823-1971 に記載された繊維試験機を用い、JIS L0849-1971 に記載された繊維試験機により試験した値である。

平均繊維径 (μ)

サンプルの任意な 10 箇所を電子顕微鏡で倍率 2000 倍で 10 枚の写真撮影を行う。1 枚の写真につき任意の 10 本の繊維の直径を測定し、これを 10 枚の写真について行う。合計 100 本の繊維の測定値を求める平均値を計算する。

目付率 (%)

ランダムウェブの巾方向にわたって連続的に

-14-

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のサンプルを切り取り、この重量を量る。この値の平均値 (\bar{W}) と、最大値と最小値の差 (H) を求め、次式により計算した値である。

$$\text{目付率}(\%) = \frac{\bar{W}}{S} \times 100$$

Y 値

三次元的交絡させた不織布に $10 \sim 20\%$ のポリビニルアルコールを付着せしめ (乾燥) た後に、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ で 3 分間乾燥処理を行い乾燥させる。次いで、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ の温水で上記ポリビニルアルコールを溶出させてサンプルとする。このサンプルを、分枝度 $Kaplan = \text{Polystyrene} \text{ Nonyl} \text{ Olive} 20-37200$ (日本化薬社製) を $10\% \sim 1$ 、分枝用としてダイスパー DL (昭和化学社製) $1\text{g}/\text{L}$ 、浴比 $1:10 \sim 100$ 、 $\text{pH} = 4 \sim 5$ に調整した溶液中で 120°C で 1 時間染色する。次に、この染色サンプルをデカロリシ $2.5\text{g}/\text{L}$ の溶液中で 120°C で 1 時間染色する。

射角 (45°) を用いて明度差 (ΔY) を求める。

実施例 1

固有粘度が 0.65 のポリエチレンテレフタレートウェブを押出機で押出後、 295°C に加熱したダイ (鋼板に示す) に送り込んだ。1 = ピンチで 1300 道一列に並んだ 0.3mm のオリフィスから $0.15\text{g}/\text{分}$ のオリフィスの吐出量で、高速ステーム中で吐出させた。前記ステームは、リングヘンダー内 ($220, 14$) の温度が 122°C 、圧力は 2.5MPa であり、吐出した繊維群をオリフィス 60mm に設置せしめた形にする。繊維面上に連続的に試験し、目付 $200\text{g}/\text{m}^2$ のランダムウェブとしてき取った。

得られた繊維織ウェブは、平均繊維径 3.0μ 、固有粘度 0.55 であり、ポリマー三の発生は認められない良質なものであった。また、ウェブの巾

ナで一連的に配列された0.2mmの径のオリフィスより104/㎡の圧力で連続的に吐出する高温水蒸気をシート全面に吹き当て、次いで104/㎡の圧力で両面に吹き出した。このシート面の見掛け密度0.23g/㎡、引張り強度2.24/㎡、Y値3.0であり極めて柔軟でしかも完全感に富んだものであった。

次に前記シート面に5%のポリビニルアルコール(PVA)水溶液中に浸漬して、シート面に対して15%付着させた後乾燥した。次いでポリウレタンの15%DMF溶液に浸漬して、付着量が60%になるように乾燥させ、つぎに水溶液中で還元処理後、温水中でPVAを抽出除去し、洗浄、乾燥後、表面を250グツシュのサンドペーパーでパフイングし、更に分散染料で染色し、ついでデクロリンで還元洗浄を行った。この起毛人工皮革表面を顕微鏡で観察したところ、平均繊維径3μ、平均立毛長0.2mmからなる毛羽が認められた。このような短い毛羽にもかかわらず、顕著なナヨーグマーク性を有した優れた又バック填人工皮革であつた。

た。

この人工皮革の面性を次に示す。

見掛け密度：0.31g/㎡

引張り強度：3.04/㎡

柔軟度：43=

繊維染色要う度：3級

実態例2-6及び比較例1

実態例1のノルトブロー装置のうち、スチーム温度、スチーム圧力を表1に示した如く変化させ、目付200g/㎡のランダムクニブを得た。

このランダムクニブを実態例1と同様に処理して、又高不織布及び起毛人工皮革を得た。この結果を表1に示す。

以下表1

実態例	ノルトブロー条件		ウェブ物性			高不織布				起毛人工皮革	
	スチーム温度(℃)	スチーム圧力(4/㎡)	平均繊維径(μ)	面有粘度	ポリマー五の発生	目付(1500mm)	見掛け密度(g/㎡)	引張り強度(4/㎡)	Y値	繊維染色要う度	引張り強度(4/㎡)
1	300	1.0	3.5	0.59	ほとんど無し	5%	0.22	2.8	2.8	3-4級	3.5
2	315	1.8	2.5	0.57	同上	7%	0.23	2.4	4.0	3級	3.3
4	315	5.0	2.0	0.56	無し	5%	0.24	2.2	5.0	3級	3.2
5	325	2.0	1.5	0.52	同上	8%	0.26	2.3	5.8	3級	2.9
6	350	3.0	1.0	0.47	同上	10%	0.26	2.1	6.6	2-3級	2.8
比較例1	340	1.0	2.5	0.62	無し	15%	0.24	1.4	3.6	4級	2.5